

На правах рукописи

Евсеева Наталья Сергеевна

**ЭКСТРАКЦИОННЫЕ, МЕМБРАННО-ТРАНСПОРТНЫЕ И
ИОНОФОРНЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ
ФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2010

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных и элементоорганических соединений Химического института им. А.М. Бутлерова федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор Черкасов Рафаэль Асхатович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Сальников Юрий Иванович
	доктор химических наук, профессор Альфонсов Владимир Алексеевич
Ведущая организация	Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Защита состоится 27 января 2011 г. в 14-30 на заседании диссертационного совета Д 212.081.03 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук в ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КГУ, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

Электронный вариант автореферата размещен на сайте ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» www.ksu.ru

Отзывы на автореферат, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», научная часть.

Автореферат разослан « » декабря 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, к.х.н., доцент

М.А. Казымова

Актуальность темы. На протяжении последних десятилетий отмечается повышение интереса исследователей к синтезу и изучению свойств функционализированных фосфорильных соединений, содержащих кислород- и азоторганические группировки в α -, β - или γ -положениях относительно четырехкоординированного атома фосфора. Среди них особое положение занимают гидрокси- и аминфосфорильные соединения, обладающие широким спектром практически полезных свойств, прежде всего – высокой и разнообразной биологической активностью, обусловленной подобием их структуры структуре природных аминокислот. α -Гидроксифосфонаты используются как лекарственные средства против некоторых заболеваний опорно-двигательного аппарата человека, аминфосфонаты проявляют бактерицидное, антибиотическое, канцеро- и цитостатическое действия. Обнаружено, что аминфосфонаты являются ингибиторами различных ферментов.

Области применения функционализированных фосфорильных соединений не ограничиваются только созданием новых лекарственных препаратов. Они, и прежде всего – аминфосфорильные соединения, могут выступать в роли лигандов в комплексах металлов, что позволяет создавать ионоселективные электроды, жидкостные и мембранные экстрагенты; на их основе разработаны рецепторы для определения, концентрирования и разделения окси- и аминокислот.

Аминфосфорильные соединения (АФС) представляют собой класс веществ, сочетающих в себе структурные признаки экстракционных реагентов двух типов – нейтральных фосфорорганических соединений (трибутилфосфат, трибутилфосфиноксид и т. п.) и аминов (триоктиламин, дилауриламмин и др.). Однако в молекуле АФС координирующие свойства функциональных групп могут не просто складываться или комбинироваться определенным образом – их сочетание может приводить к возникновению у этих комплексообразователей новых, специфических свойств, например, выраженной эффективности и селективности экстракционного действия. Исследование экстракционных свойств функционализированных фосфорильных соединений представляет несомненный интерес для поиска новых высокоэффективных аналитических и транспортных реагентов. Возможность широкой вариации природы заместителей у реакционных центров этих соединений – алкилфосфорильного остова и соответствующим образом расположенной функциональной группы – открывает также и широкие перспективы изучения влияния структурных факторов на экстракционные и другие важные их свойства. Кроме того, для прогнозирования тех или иных полезных свойств изучаемых соединений необходимы количественные данные об их поведении в двухфазных системах вода – органический растворитель.

Целью настоящей работы является получение новых функционализированных фосфорильных соединений, исследование кислотно-основных свойств ряда новых аминалкилфосфатов и -фосфонатов, изучение двухфазных равновесий с их участием и определение констант распределения между водой и рядом органических растворителей. Кроме того, представлялось важным изучение их мембранно-транспортных свойств по отношению к ряду кислых субстратов, а также возможности применения данных соединений в качестве ионофоров в жидкостных мембранных ионоселективных электродах.

Научная новизна работы. Синтезирован ряд новых фосфорильных соединений – мембранных переносчиков, содержащих кислород- и азоторганические заместители в α - и β - положениях относительно фосфорильного центра.

Впервые определены константы ионизации ряда водорастворимых α -, β - и γ -аминфосфорильных соединений и установлены основные закономерности влияния структурных факторов на их кислотно-основные свойства.

Дана количественная оценка характера распределения изученных в диссертации соединений между водой и рядом органических растворителей, таких как хлороформ,

четырёххлористый углерод, толуол, октанол, октан, *о*-ксилол. Выявлены основные закономерности, связывающие строение АФС и константы их распределения.

Показано, что количественное описание влияния природы органического растворителя на распределение АФС в двухфазных системах может быть проведено в рамках теории регулярных растворов Гильдебранда.

Изучение мембранного транспорта ряда органических (щавелевая, винная, уксусная, муравьиная, глутаровая) и неорганической (хлорная) кислот, а также моноэтаноламина через жидкие импрегнированные мембраны, содержащие соответствующие фосфорорганические переносчики, показало, что эффективность переноса кислых субстратов определяется, в первую очередь, основностью центра координации; заместители не оказывают эффекта дополнительной координации, а лишь влияют на электронную ситуацию на основном центре.

Выявлена конкурентная роль внутримолекулярного водородного связывания, определяющая эффективность переноса. Показано, что «дополнительные» основные центры в молекуле фосфорильного переносчика затрудняют транспорт кислых субстратов, поскольку, образуя прочные водородные связи с молекулами воды, удерживаются в отдающей фазе.

Показано, что бифункциональный субстрат – моноэтаноламин выполняет в переносимом комплексе двоякую роль, выступая как донор или акцептор протонов, в зависимости от строения молекулы переносчика.

Впервые изучены транспортные свойства ряда тиофосфорилированных подандов по отношению к некоторым ионам металлов и показано, что в ряду двухзарядных катионов наиболее высокая скорость переноса наблюдается для катионов меди.

О, О-ди-(2-этилгексил)-2,5-диоксанонилфосфонат и дибутиламид ди-2-этилгексил-фосфорной кислоты были испытаны в качестве пластификаторов в пластифицированных ионоселективных электродах.

Практическая значимость работы. Разработанные нами методы синтеза функционализированных фосфорильных соединений, а также полученные в работе экспериментальные данные об их константах распределения в системах вода - органический растворитель могут найти практическое использование для создания жидкостных и мембранных экстрагентов, а также при получении биологически активных препаратов. Результаты исследования процессов мембранного транспорта важны при выборе реагентов, применяемых для концентрирования и разделения различных компонентов сложных органических и неорганических смесей.

На защиту выносятся:

- методы синтеза новых функционализированных фосфорильных соединений;
- экспериментальные данные определения констант ионизации α -, β - и γ -аминофосфорильных соединений в водно-спиртовых растворах;
- данные о константах распределения АФС между водой и рядом органических соединений;
- результаты изучения влияния структуры АФС и природы органического растворителя на константы межфазного распределения;
- сведения о возможности использования функционализированных фосфорильных соединений в качестве переносчиков в процессах мембранной экстракции субстратов различной природы,
- результаты изучения мембранно-транспортных свойств бисдитиофосфинильных полиэфирных подандов в качестве переносчиков ионов металлов.
- результаты изучения возможности использования функционализированных фосфорильных соединений в качестве пластификаторов в жидкостных мембранных ионоселективных электродах.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на IV (Казань, 2004), V (Казань, 2005) и VI (Казань, 2006) научных конференциях молодых

ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ «Материалы и технологии XXI века», XIV Международной конференции по химии соединений фосфора (Казань, 2005), Международной конференции IV Rasuvaev Lectures. From molecules towards materials. (N.Novgorod, 2005), Международной конференции по органической химии «Органическая химия от Бутлерова и Бельштейна до современности» (Санкт–Петербург, 2006), XVII Международной конференции по химии фосфора (ICPC 17), (Xiamen, Китай, 2007), XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Одесса, 2007), 38 Международной конференции по координационной химии (Иерусалим, 2008).

Результаты. Основное содержание диссертации изложено в 19 публикациях, в том числе в 4 статьях в рецензируемых журналах, и тезисах 15 докладов международных и всероссийских конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 144 наименования. Работа изложена на 144 страницах и включает 15 таблиц и 15 рисунков. Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю доктору химических наук, профессору Р.А Черкасову и кандидату химических наук, доценту А. Р. Гарифзянову, принимавшему участие в обсуждении отдельных результатов работы, а также доктору химических наук, профессору Низамову И. С., предоставившему тиофосфорильные поданды.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объекты и методы исследования

В настоящей работе с использованием классических методов фосфорорганической химии (реакции Кабачника-Филдса, Тодда-Атертона, Михаэлиса-Беккера, Абрамова) синтезирован ряд фосфорильных соединений, содержащих атомы кислорода и азота в C-алкильном радикале. Строение всех синтезированных соединений установлено методами ИК-, ЯМР ^1H и ^{31}P – спектроскопии, чистота контролировалась методами ТСХ и элементного анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Кислотно–основные свойства фосфорилированных аминов.

Мы изучили кислотно-основные свойства аминированных фосфатов (I – III), амидофосфата (IV), а α -(V), β - (VI, VII) и γ -аминофосфонатов (VIII) с использованием метода двухфазного потенциометрического титрования в воде (ионная сила $\mu = 0,05$). Величины констант диссоциации сопряженных (pK_a) фосфорилированным аминам кислот, а также – для сравнения – соответствующих нефосфорилированных аминов представлены в таблицах 1-2.

Таблица 1. Константы ионизации (pK_a) сопряженных фосфорилированным аминам кислот; $298 \pm 0,2$ К.

№	Соединение	$\text{pK}_a \pm 0.02$
I	$(\text{PrO})_2\text{P}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$	8.96
II	$(\text{BuO})_2\text{P}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$	8.93
III	$(\text{BuO})_2\text{P}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NEt}_2$	8.66
IV	$(\text{BuO})_2\text{P}(=\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2$	9.20

V	$(\text{EtO})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{NBu}_2$	6.69
VI	$(\text{EtO})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{NEt}_2$	6.61
VII	$(\text{EtO})_2\text{P}(=\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2$	8.54
VIII	$(i\text{-PrO})_2\text{P}(=\text{O})(\text{CH}_2)_3\text{NHBu}$	9.99

Таблица 2. Константы ионизации (pK_a) кислот, сопряженных аминам в воде; $298 \pm 0,2$ К.

Амины	$pK_a(\text{экспер.}) \pm 0.02$	$pK_a(\text{литер.}) [125]$
Et_3N	10.87	10.87
Et_2NH	11.05	10.98
$\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	10.05	-
$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	9.57	-
$\text{Bu}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	10.03	-
$\text{AmN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	8.97	-

Полученные в данной работе результаты (табл. 1 и 2) подтверждают выявленные ранее закономерности влияния строения аминоксидов на величины pK_{BH^+} сопряженных исследуемым фосфорилированным кислот. Все изученные α -, β - и γ -аминоксиды, а также фосфатные производные уступают по основности соответствующим аминам - прекурсорам, что, очевидно, обусловлено электроноакцепторным характером фосфорильной группы. При этом наблюдается четкая тенденция повышения основности - с увеличением расстояния между амино- и фосфорильной группами при переходе от α -замещенных к β - и γ - производным; последние по своим кислотно-основным свойствам практически не отличаются от соответствующих аминов (табл. 3).

Таблица 3. Изменение основности аминов при фосфорилировании.

	pK_{BH}		pK_{BH}	ΔpK_{BH}
$(\text{EtO})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{NEt}_2$	6,61	NEt_2	10,93	4.32
$(\text{EtO})_2\text{P}(=\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2$	8,54	NEt_2	10,93	2.39
$(i\text{-PrO})_2\text{P}(=\text{O})(\text{CH}_2)_3\text{NHBu}$	9,99	NH_2Bu	10,60	0.61

Впервые полученные нами результаты измерения кислотно-основных свойств аминоксидов (I-III) приводят к неожиданному заключению о сопоставимости акцепторных свойств диалкилфосфатной и диалкилфосфонатной групп. Если сопоставить между собой величины pK_a (pK_{BH^+}) 2- и 3-аминоалкилфосфатов (I-III) и β - и γ -аминоксидов (VII-VIII), соответственно, то можно констатировать довольно незначительное расхождение в их величинах, что, очевидно, связано с близостью электронного влияния фосфорсодержащих группировок на основность аминного центра.

2. Двухфазные равновесия с участием фосфорилированных аминов.

Изучение распределения АФС между водой и рядом органических растворителей представляет значительный теоретический и практический интерес, поскольку

распределение экстракционного реагента между двумя фазами всегда имеет место, как при экстракции, так и в технологических процессах их синтеза, выделения и очистки соответствующих субстратов.

Для определения констант распределения изучаемых АФС между водой и рядом наиболее распространенных в практике экстракционных процессов органических растворителей, таких как хлороформ, четыреххлористый углерод, толуол, октан, октанол-1 и о-ксилон мы применяли метод двухфазного потенциометрического титрования. Полученные значения представлены в таблице 4.

Для оценки корректности полученных результатов нами были также определены константы распределения ряда алифатических аминов - диэтиламина, триэтиламина, диэтиламиноэтанола, диметиламинопропанола, дибутиламиноэтанола и N-амиламинодиэтанола (таблица 5). Полученные нами результаты хорошо согласуются с литературными данными, но в ряде случаев наблюдаются небольшие отклонения значений констант распределения для указанных выше аминов, что можно объяснить несовпадением условий эксперимента. Это свидетельствует о возможности применения использованного подхода для определения констант распределения слабых органических оснований, к каковым относятся синтезированные и исследованные в настоящей работе АФС.

Таблица 4. Константы распределения ($\lg P_0$) фосфорилированных аминов между водой и органическими растворителями при $298 \pm 0,2$ К.

№	Константы распределения, $\lg P_0 \pm 0.05$					
	CHCl_3	CCl_4	C_8H_{18}	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{OH}$
I	3.22	1.06	-	1.05	0.63	1.66
II	4.28	2.21	0.75	2.04	1.87	2.64
III	4.83	3.02	1.85	3.21	2.90	3.26
IV	4.29	2.31	0.78	1.99	1.85	3.03
V	4.55	3.32	2.18	3.13	2.86	3.30
VI	2.37*	0.65*	-	0.48	0.41	0.95
VII	2.03	0.21	-	0.18	0.08	0.65
VIII	3.56	1.42	0.43	1.14	1.26	2.30

Таблица 5. Константы распределения ($\lg P_0$) аминов между водой и хлороформом и октанол-1 при $298 \pm 0,2$ К.

Соединение	Константы распределения $\lg P_0 \pm 0.05$				
	CHCl_3		$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$		
	$\lg P_0$ (экспер.)	$\lg P_0$ (лит.)	$\lg P_0$ (экспер.)	$\lg P_0$ (лит.)	$\lg P_0$ (лит.)
Et_2NH	0.85	0.81	0.50	0.48	0.44
Et_3N	1.36	1.20	1.50	1.45	1.57
$\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	0.49	-	0.27	-	-
$\text{Et}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	1.87	-	0.72	-	-
$\text{Bu}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	3.40	-	2.62	-	-
$\text{AmN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	0.74	-	0.89	-	-

Поскольку данные о константах распределения органических производных четырехкоординированного фосфора в литературе не слишком обширны, нам представилось интересным попытаться провести оценку инкрементов фосфатной и

амидофосфатной групп по полученным нами результатам. С этой целью для определения констант распределения в двухфазной системе вода - органический растворитель мы использовали аддитивную модель Лео-Ханча. Так как в исследуемых соединениях фосфатная и амидофосфатная группы, с одной стороны, и амино- группа, с другой, располагаются относительно далеко друг от друга, можно полагать, что их влияние будет относительно невелико, что дает возможность достаточно адекватно провести оценку инкрементов фосфатной и амидофосфатной групп. При расчете этих инкрементов мы исходили из того, что величина $\lg P_0$ представляет собой сумму долей $\lg P_i$, вносимых отдельными группами атомов, т.е. $\lg P_0$ - это аддитивная величина, равная $\sum \lg P_i$.

В рамках настоящего исследования нами также была произведена оценка возможности использования полуэмпирических расчетных методов для предсказания констант распределения АФС в двухфазных системах вода - октанол. Нам представлялось интересным оценить возможности этих методов для расчета констант распределения аминоксфорильных соединений. В табл. 6 приведены данные констант распределения, полученные путем расчета по трем методам, которые используются в пакете программы ChemDraw, и проведено сопоставление с экспериментальными данными.

Таблица 6. Константы распределения $\lg P_0$, экспериментальные и рассчитанные по программе ChemDraw Ultra.

Соединение	$\lg P_0$ (экспер.)	$\lg P_0$ (расч.)	$\Delta \lg P_0$
$(\text{PrO})_2\text{P}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$	1.66	2.21 ¹ 1.44 ² 1.56 ³	-0.55 0.22 0.10
$(\text{BuO})_2\text{P}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$	2.64	3.00 ¹ 2.36 ² 2.66 ³	-0.36 0.28 -0.02
$(\text{BuO})_2\text{P}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2$	3.26	3.63 ¹ 2.45 ² 3.46 ³	-0.37 0.81 -0.20
$(\text{BuO})_2\text{P}(=\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2$	3.03	2.41 ¹ - 3.30 ³	0.62 - -0.27

¹by Viswanadhan's fragmentation.

²by Broto's method.

³ Метод расчета $\lg P_0$ по программе фирмы BioByte.

Можно видеть, что наиболее адекватные результаты получаются при расчете по третьему методу, который основан на наиболее совершенном алгоритме расчетов. Мы считаем, что этот метод может быть рекомендован для прогнозирования параметров гидрофобности аминоксфорильных соединений.

3. Взаимосвязь между структурой фосфорильных соединений и их мембранно-транспортными свойствами по отношению к ряду моно- и полиосновных кислот, моноэтаноламину и некоторым ионам металлов.

Методы жидкостной и мембранной экстракции играют важную роль в технологических процессах, связанных с концентрированием и селективным разделением минеральных, органических и биологических субстратов. До наших исследований изучались экстракционные и мембранно-транспортные свойства лишь фосфорильных соединений, содержащих различным образом замещенные аминогруппы, или нейтральных триорганилфосфатов или фосфиноксидов. Что касается фосфорильных реагентов, содержащих в различном положении по отношению к атому фосфора другие

функциональные группы, в частности гидроксильные, алкоксильные, карбоксильные, карбалкоксильные, то сведений об экстракционных свойствах этих веществ в литературе нет.

Нами было изучено влияние заместителей на транспортные свойства по отношению к субстратам кислой природы соединений фосфонатной и фосфиноксидной структуры, включающих в свой состав, наряду с фосфорильной, другие донорные кислород- и азотсодержащие функциональные группы, которые также могут служить потенциальными центрами координации. Мы исследовали мембранно-транспортные свойства ряда функционализированных в боковой цепи фосфорильных соединений $R_2P(O)R'$ (X - XXVII) в процессах переноса кислот различной природы – хлорной, щавелевой, винной, муравьиной, уксусной и глутаровой, относительно слабого протонодонора, обладающего к тому же потенциально альтернативным основным аминным центром – аминоксанола, который очевидно, может выполнять роль как донора, так и акцептора протона, кроме того ряда ионов металлов. Нами также были изучены мембранно-транспортные свойства некоторых тиофосфорильных соединений по отношению к некоторым металлам.

Формулы и характеристики синтезированных нами переносчиков представлены в таблице 7.

Таблица 7. Характеристика функционализированных фосфорильных соединений.

№	Соединение	$T_{\text{кип}}/(T_{\text{пл}})^{\circ}\text{C}$ ($P = 30 \text{ Па}$)	n_D^{20}	δ_{P31} , м.д.
IX	Oct_3N	365,7	1,4485	
X	$(2\text{-EtHexO})_2\text{P}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$	-	1,4528	22,17
XI	$(\text{BuO})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NOct}_2$	208/50 Па	1,447	21,5
XII	$(2\text{-EtHexO})_2\text{P}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NBu}_2$	-	1,4542	0,12
XIII	$(2\text{-EtHexO})_2\text{P}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2$	150	1,4443	0,78
XIV	$(\text{BuO})_2\text{P}(=\text{O})(\text{CH}_2)_3\text{NOct}_2$	195/40 Па	1,4532	33
XV	$(2\text{-EtHexO})_2\text{P}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NAm}$ $(2\text{-EtHexO})_2\text{P}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NAm}$	-	1,4511	0,21
XVI	$(\text{DecO})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{NBu}_2$	-	1,4511	25,7
XVII	$\text{Oct}_3\text{P}=\text{O}$	55	-	50,0
XVIII	$\text{Dec}_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$	47	-	54,8
XIX	$\text{Dec}_2\text{P}(=\text{O})\text{OH}$	82	-	59,9
XX	$(2\text{-EtHexO})_2\text{P}(=\text{O})\text{Oct}$	153	1,4475	33,2
XXI	$(2\text{-EtHexO})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{OAm}$	164	1,4452	22,3

XXII	$(\text{DecO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$	-	1,4523	26,5
XXIII	$(2\text{-EtHexO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OBu}$	175	1,4462	22,5
XXIV	$(2\text{-EtHexO})_2\text{P}(\text{O})\text{NBu}_2$	155	1,4461	11,3
XXV	$(2\text{-EtHexO})_2\text{P}(\text{O})\text{NEt}_2$	99	1,4418	11,1
XXVI	$(2\text{-EtHexO})_2\text{P}(\text{O})\text{NHBu}$	157	1,4455	10,7
XXVII	$(\text{DecO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$	(41)	-	0,9

Результаты изучения мембранно-транспортных свойств указанных выше соединений приведены в таблицах №№ 8-11.

Таблица 8. Величины потоков при мембранном транспорте хлорной, муравьиной, уксусной, щавелевой, винной, глутаровой кислот и моноэтаноламина. Концентрация переносчика в мембранной фазе 0,2 М, концентрация субстрата 0,2 М.

№	Переносчик	$\Pi \cdot 10^6, \text{ моль/м}^2\text{мин}$						
		HClO_4	HCOOH	CH_3COOH	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Глутаровая к-та	МЭА**
IX	Oct_3N	21	920	1140	78	52	400	0,21
X	$(2\text{-EtHexO})_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$	51,6	240	*	2920	0,16	16	0,31
XI	$(\text{BuO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NOct}_2$	-	1640	3610	780	5,0	-	0,16
XII	$(2\text{-EtHexO})_2\text{P}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NBu}_2$	66,6	270	220	23	2,1	270	5,0
XIII	$(2\text{-EtHexO})_2\text{P}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2$	124	160	200	220	1,6	88	220
XIV	$(\text{BuO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NOct}_2$	-	170	4550	1050	0,7	4,0	*
XV	$(2\text{-EtHexO})_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NAm}$	386	270	390	430	51	180	0,37
	$(2\text{-EtHexO})_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NAm}$							
XVI	$(\text{DecO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{NBu}_2$	407	180	110	98	*	81	11

* - поток менее 10^{-8} моль/м²мин.

** - Моноэтаноламин

Таблица 9. Величины потоков при мембранном транспорте хлорной, муравьиной, уксусной, щавелевой, винной, глутаровой кислот и моноэтаноламина. Концентрация переносчика в мембранной фазе 0,2 М, концентрация субстрата 0,2 М.

№	Переносчик	$\Pi \cdot 10^6$, моль/м ² мин						
		НСlO ₄	НСООН	CH ₃ COOH	H ₂ C ₂ O ₄	H ₂ C ₄ H ₄ O ₆	Глутаровая к-та	МЭА
XVII	Oct ₃ P=O	140	1510	1250	280	110	780	5,3
XVIII	Dec ₂ P(=O)CH ₂ OH	97	390	340	80	0,75	310	6,2
XIX	Dec ₂ P(=O)OH	17	-	-	2,0	0,02	-	240
XX	(2-EtHexO) ₂ P(=O)Oct	1,43	510	270	49	6,1	590	1,5
XXI	(2-EtHexO) ₂ P(=O)CH ₂ OAm	0,89	660	710	35	0,5	480	1,7
XXII	(DecO) ₂ P(=O)CH ₂ OH	0,6	-	-	5	0,1	-	12,5
XXIII	(2-EtHexO) ₂ P(=O)CH ₂ O(CH ₂) ₂ OBu	1,6	370	565	32	0,46	410	0,45
XXIV	(2-EtHexO) ₂ P(=O)NBu ₂	0,55	660	430	66	0,17	310	0,37
XXV	(2-EtHexO) ₂ P(=O)NEt ₂	0,22	690	720	63	0,32	270	0,38
XXVI	(2-EtHexO) ₂ P(=O)NHBu	2,49	620	550	49	0,11	450	0,34
XXVII	(DecO) ₂ P(=O)OH	1,7	23	*	1,8	0,1	3,1	-

* - поток менее 10⁻⁸ моль/м²мин.

Происходящее в исследованном ряду полифункциональных фосфорорганических реагентов изменение основности фосфорильной группы, обусловленное различным электронным эффектом заместителей, а также наличие в их молекулах «дополнительных» азот- и кислородсодержащих групп, должны были, по нашему мнению, вносить в каждом случае свою специфику в проявление каждым из переносчиков мембранно-транспортных свойств по отношению к выбранным субстратам.

В качестве соединения сравнения мы выбрали триоктилфосфиноксид (XVII), имеющий в своем составе единственный потенциальный центр координации – фосфорильный атом кислорода. Соединения (XVI, XVIII, XXI, XXII, XXIII) содержат дополнительные основные центры координации – атомы кислорода или азота. При этом необходимо учитывать, что в аминфосфонатах более основной является не фосфорильная, а амингруппа. Кроме того, следует иметь в виду, что соединения (XVIII, XIX, XXII, XXVI и XXVII) содержат протондонорные фрагменты, которые могут участвовать в образовании внутримолекулярных водородных связей с фосфорильной группой или межмолекулярных - с молекулами субстратов. Круг субстратов на данном этапе исследования был ограничен гидрофильными соединениями, способными образовывать с фосфорильной группой Н-комплексы. В качестве мембранного растворителя были выбраны неполярные тридекан (ТД) и фенилциклогексан (ФЦГ), что исключает возможность специфической сольватации как самих переносчиков, так и образующихся в мембранной фазе комплексов.

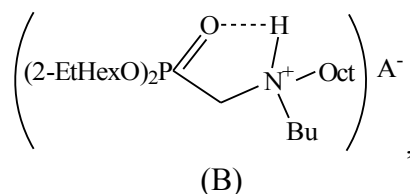
3.1. Мембранный транспорт кислот.

Для объяснения полученных результатов необходимо, прежде всего, учитывать природу ионных ассоциатов, которые образуют между собой субстрат и переносчик в мембранной фазе. Экстракция хлорной кислоты, как и некоторых других сильных неорганических кислот, нейтральными фосфорорганическими реагентами осуществляется по гидратно-сольватному механизму (А).



Экстракция слабых органических и неорганических кислот протекает по сольватному механизму, который предполагает образование Н-комплексов (Б). С большой долей вероятности можно полагать, что такого рода ассоциаты образуют исследованные нами переносчики с использованными в работе щавелевой и винной кислотами.

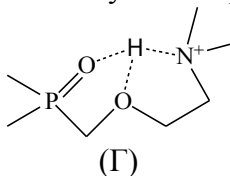
Рассматривая мембранный транспорт изученных субстратов азотсодержащими фосфорильными соединениями (таблица 8), необходимо учитывать, что механизм экстракции кислот аминсоединениями иной: также как и при экстракции высшими алифатическими аминами, в органическую фазу переходит ионный ассоциат аниона соответствующей кислоты и протонированной формы аминфосфоната (В):



где A^- - анион соответствующей кислоты.

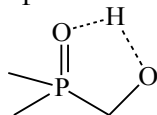
На первый взгляд, наиболее простыми с точки зрения химизма трансмембранного переноса являются одноосновные карбоновые кислоты – муравьиная и уксусная, которые содержат только по одному подвижному атому водорода. К сожалению, следует признать, что изменение скорости транспорта от основности переносчика носит сложный характер в ряду как N-, так и P=O оснований, и однозначно интерпретировать эти данные сложно.

Можно только констатировать, что наиболее высокие величины потоков характерны для соединения XI, содержащего, кроме атома азота, еще два донорных атома кислорода – эфирный и фосфорильный, которые, вероятно, стабилизируют образующийся аммониевый катион за счет образования внутримолекулярных водородных связей в комплексе (Г) и придают ему более высокую липофильность:

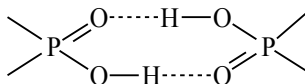


Как отмечалось выше, транспорт щавелевой и винной кислот осуществляется по сольватному механизму. В данном случае тенденция возрастания потока с ростом основности переносчика проявляется в заметной степени. В частности, для щавелевой кислоты наблюдается уменьшение скорости переноса в ряду (XVII – XX – XXI – XXIII), полностью соответствующее понижению основности фосфорильного атома кислорода. При этом эффект дополнительной координации, очевидно, не проявляется, кислородсодержащие функциональные группы при этом выполняют лишь роль электроноакцепторных заместителей, снижающих электронную плотность на фосфорильном центре.

Сильное влияние на транспортные свойства фосфорильных соединений по отношению к щавелевой кислоте оказывают протонодонорные заместители, которые существенно понижают скорость мембранного транспорта. Вероятно, это связано с понижением основности фосфорильной группы из-за наличия внутримолекулярной водородной связи (Д) в молекулах гидроксиметилфосфорильных соединений (XVIII, XXII), блокирующих фосфорильную группу, и способностью к димеризации (комплекс Е) в мембранной фазе кислот (XIX, XXVII):



(Д)

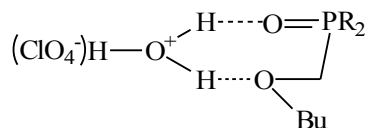


(Е)

Взаимодействия такого типа создают препятствия образованию Н-комплексов переносчика с субстратом, что и приводит к меньшей эффективности переносчиков, содержащих протонодонорные группы.

Как и следовало ожидать, перенос винной кислоты всеми переносчиками осуществляется с меньшей скоростью, чем щавелевой, поскольку этот субстрат является более гидрофильным из-за наличия гидроксильных групп, не вступающих в процесс Н-комплексобразования с молекулой переносчика.

При мембранной экстракции хлорной кислоты на транспортные свойства исследованных переносчиков оказывает влияние как основность фосфорильной группы, так и эффект дополнительной координации. Наиболее высокая скорость характерна для наиболее сильных оснований – бидентатного аминфосфата (XV) и аминфосфоната (XVI), а также триоктилфосфиноксида (XVII). В ряду фосфонатов (XX, XXI, и XXIII) скорость переноса возрастает, что может быть объяснено эффектом дополнительной координации при введении эфирных атомов кислорода и предполагает образование сольвата (Ж):

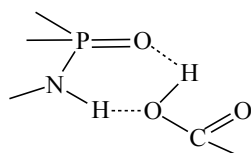


(Ж)

Сравнение транспортных свойств соединений (XXII, XIX, XVIII, XXVII) показывает также, что более основные фосфиноксиды (XIX) переносят хлорную кислоту с более высокой скоростью, чем фосфонатные производные (XXVII). Из приведенных данных можно видеть, что наличие протонодонорных групп в заместителях у атома фосфора не оказывает существенного влияния на общую закономерность.

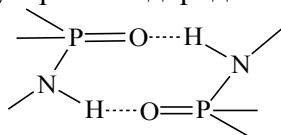
Изучение возможности использования в качестве мембранных переносчиков амидов ди-2-этилгексилфосфорной кислоты по отношению к исследуемым субстратам было проведено на примере соединений (X, XXIV, XXV, XXVI) (табл. 8, 9).

Из представленных результатов видно, что амиды (XXIV-XXVI) в исследованном ряду кислот с наибольшей скоростью переносят муравьиную и уксусную кислоты, хлорная и винная кислоты переносятся заметно медленнее. Следует также отметить, что амиды значительно уступают по своим транспортным свойствам более основному триоктилфосфиноксиду и близки к О,О-ди-(2-этилгексил)октилфосфонату (в случае переноса хлорной и щавелевой кислот). Мы предполагали, что моноалкиламид, содержащий N-H фрагмент может образовывать «дополнительную» водородную связь с молекулами субстратов (комплекс 3), что должно было привести к улучшению транспортных свойств:

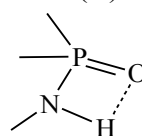


(3)

Однако полученные результаты опровергают это предположение. Щавелевая и винная кислоты переносятся моноалкиламидом даже медленнее, чем диалкиламидом. По нашему мнению это может быть связано с тем, что моноалкиламиды димеризуются благодаря образованию межмолекулярных водородных связей (И) или образуют внутримолекулярные водородные связи в Н- комплексе типа (К):



(И)



(К)

Таким образом, данные изучения мембранного транспорта кислот выбранными функционализированными фосфорильными соединениями обнаруживают тенденцию увеличения эффективности переноса с ростом протоакцепторных свойств переносчика.

Для оценки влияния структуры фосфорильных соединений на их транспортные свойства по отношению к протонодонорным соединениям, содержащим «собственный» основной центр – аминогруппу, нами в качестве субстрата был выбран моноэтаноламин.

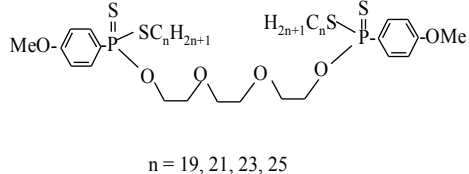
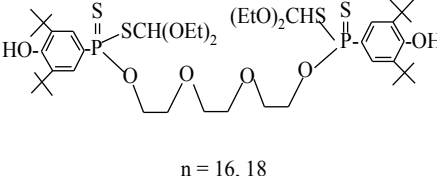
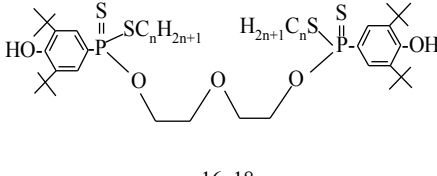
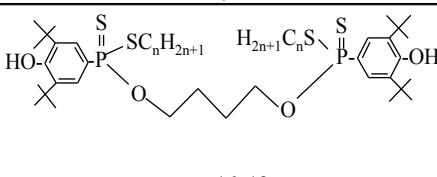
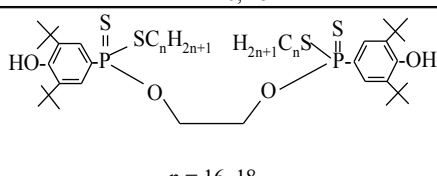
Результаты, приведенные в таблицах 8, 9, свидетельствуют о том, что влияние структуры переносчика на величины потока этого субстрата значительно отличаются от аналогичных данных для кислот, несмотря на то, что общая тенденция повышения скорости потока с увеличением основности переносчика сохраняется. Это касается, прежде всего, переносчиков – протонодоноров – метилольных производных (XVIII и XXII), для которых величины потоков оказываются заметно выше, чем для других производных с близкой основностью, например, фосфорилированных эфиров (XXI и XXIII), в то время как при транспорте щавелевой кислоты наблюдалась обратная тенденция. Однако, особенно ярко этот эффект проявляется при использовании в качестве переносчика относительно сильных дидецилфосфиновой (XIX) и – фосфорной (XXVII) кислот. Несомненно, этот факт обусловлен присутствием в молекуле субстрата высокоосновной аминогруппы, которая образует соли или Н-комплексы с соответствующими протонными функциональными группами переносчиков.

Для фосфорильных соединений, не содержащих протонодонорные группы, скорость переноса уменьшается с понижением основности. Каких-либо признаков проявления эффекта дополнительной координации для переносчиков, содержащих атомы кислорода в заместителях, не наблюдается. Таким образом, специфика переноса аминоэтанола фосфорильными переносчиками заключается в «обратном» кислотно - основном соотношении: если для переноса кислот фосфорильные реагенты выполняют роль оснований, то при транспорте аминоэтанола эффективность возрастает для протонодонорных (кислых) носителей.

3.2. Мембранно-транспортные свойства тиофосфорилированных полиэфиров.

В индуцированном мембранном транспорте ионов меди (II), бария (II) и свинца (II), ионов металлов, которые различаются как своими атомными радиусами, так и склонностью образовывать координационные соединения с серосодержащими лигандами, в качестве переносчиков использовали тиофосфорилированные поданды (XXVIII-XXXII).

Таблица 10. Величины потоков при мембранном транспорте ионов меди (II), бария(II) и свинца (II) тиофосфорилированными подандами.

№	Переносчик	$\Pi \cdot 10^6$, моль/м ² мин		
		CuCl ₂	Ba(NO ₃) ₂	Pb(NO ₃) ₂
XXVIII	 n = 19, 21, 23, 25	8,7	0,70	*
XXIX	 n = 16, 18	0,16	0,32	2,8
XXX	 n = 16, 18	8,1	*	*
XXXI	 n = 16, 18	0,40	*	*
XXXII	 n = 16, 18	0,22	*	*

* - поток менее 10⁻⁸ моль/м²мин.

Представленные в табл. 10 результаты показывают, что в общем тиоподанды примерно на порядок менее эффективны при переносе ионов бария, нежели их аза-аналоги при сопоставимой длине оксиэтиленового мостика между фосфорильными (тиофосфорильными) концевыми группами.

Однако такое сравнение представляется достаточно поверхностным, поскольку и природа концевых групп, и длина углеводородных радикалов, определяющая гидрофильно-липофильный баланс переносчика, отличаются в этих двух группах подандов весьма существенно. Что касается сопоставления структуры и активности переноса внутри серии тиофосфорильных подандов, то корректные выводы можно сделать лишь относительно полиэфира (XXIX), активного по отношению ко всем трем выбранным ионам. Если считать, что центрами координации в этих переносчиках является атом тиофосфорильной серы, то небольшой всплеск активности в паре свинец (II) – поданд (XXIX) может быть связан с соответствием псевдополости поданда атомному радиусу большого иона металла. Не следует оставлять без внимания и то обстоятельство, что в отличие от остальных подандов небольшая по объему тиоалкильная группа в поданде (XXIX) особых пространственных препятствий не создает. Наиболее четкие результаты, позволяющие сделать некоторые суждения о взаимосвязи структуры

подандов с эффективностью переноса, были получены для иона меди (II), обладающего достаточно высокой тиофильностью.

3.3. Мембранный транспорт иодидов калия и аммония, перхлоратов лития, бария и никеля.

В нашей научной группе ранее было показано, что аминфосфонаты с липофильными заместителями у атомов фосфора и азота обладают высокими экстрагирующими свойствами по отношению к ионам благородных металлов. Были также изучены мембранно-транспортные свойства фосфорилированных азаподандов по отношению к ионам щелочных и щелочноземельных металлов и установлена взаимосвязь между атомным радиусом металла и размером потенциальной псевдополости, образуемой подандом: эффективность мембранного переноса растет, когда они соответствуют друг другу.

Мы изучили мембранный транспорт иодидов калия и аммония и сопоставили полученные величины потоков переноса с таковыми для перхлоратов лития, бария и никеля. Такой выбор субстратов позволяет проследить влияние как противоионов – относительно мало гидратированных иодид- и перхлорат- анионов, так и ионов металлов, что отражено в результатах эксперимента.

Таблица 11. Величины потоков при мембранном транспорте ионов аммония, калия, бария, лития и никеля. Концентрация переносчика в мембранной фазе 0,2 М, концентрация субстрата 0,2 М.

№	Переносчик	$\Pi \cdot 10^6$, моль/м ² мин				
		NH ₄ I	KI	LiClO ₄	Ba(ClO ₄) ₂	Ni(ClO ₄) ₂
XVII	Oct ₃ P=O	6,6	3,0	1260	2620	2540
XX	(2-EtHexO) ₂ P $\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow \text{Oct} \end{smallmatrix}$	1,4	1,1	1,6	*	*
XXI	(2-EtHexO) ₂ P $\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow \text{CH}_2\text{OAm} \end{smallmatrix}$	4,3	0,52	6,86	14,2	3,96
XXII	(DecO) ₂ P $\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow \text{CH}_2\text{OH} \end{smallmatrix}$	3,7	1,4	10	8,48	4,28
XXIII	(2-EtHexO) ₂ P $\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow \text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OBu} \end{smallmatrix}$	*	*	1	0,86	0,9
XXXIII	(2-EtHexO) ₂ P $\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow \text{CH}_2\text{NBuOct} \end{smallmatrix}$	3,5	3,5	-	-	-

* - поток менее 10⁻⁸ моль/м²мин

Полученные данные для иодидов калия и аммония свидетельствуют о том, что потоки для обеих солей имеют довольно низкие значения. Наибольшая интенсивность переноса характерна для триоктилфосфиноксида (XVII), заметно уступают ему фосфонаты, содержащие боковые кислородные функции (XXI и XXII) и аминфосфонат (XXXIII), который переносит обе соли с одинаковой скоростью. Другие использованные фосфонаты практически не проявляют мембранно-транспортных свойств по отношению к обсуждаемым катионам. Что касается селективности переноса в паре аммоний/калий, то триоктилфосфиноксид (XVII) проявляет большую селективность к катиону аммония, нежели калия, близок к нему по селективности гидроксифосфонат (XXII). Однако наибольшее различие в потоках для калия и аммония проявляется при использовании в качестве переносчика фосфоната (XXI). Что касается транспорта перхлоратов металлов изученными переносчиками, то среди функционализированных фосфонатов несколько большие величины потоков демонстрируют длинноцепочечные оксифосфонаты (XXI и

XXII). Если считать, что по своему акцепторному влиянию на фосфорильную группу заместители у атома фосфора отличаются мало, то, не исключено, что их свойства определяются другими факторами, например, особым гидрофильно-липофильным балансом. Показательно, что в отличие от переноса кислых субстратов, аминфосфонат (XXXIII) не выделяется из общего ряда функционализированных фосфорильных соединений. Как это часто бывает, высокая эффективность переноса при этом сопровождается довольно низкой селективностью в ряду металлов, хотя она очень велика при переходе к иодидам калия и аммония.

Среди всех изученных переносчиков наивысшими показателями переноса ионов лития, бария и никеля все же выделяется триоктилфосфиноксид: очевидно, три донорные октильные группы и оптимальный гидрофильно-липофильный баланс (24 атома углерода) обеспечивают ему обнаруженную нами наибольшую эффективность переноса. В общем случае оптимальный подбор пары субстрат – переносчик требует изучения эффективности переноса в каждом конкретном случае; лишь при наличии достаточно большой выборки реагентов (членов реакционной серии) могут быть обнаружены некоторые тенденции в характере взаимосвязи «структура переносчика – его эффективность», которые позволяют делать осознанный выбор структуры переносчика для определенного субстрата.

4. Применение производных четырехкоординированного фосфора в ионоселективных электродах.

Мы изучили возможность использования производных четырехкоординированного фосфора в пластифицированных мембранах ионоселективных электродов. В качестве электродноактивных соединений были использованы дидецилфосфорная и -фосфиновая кислоты и их кальциевые соли, а в качестве пластификаторов испытывались различные фосфорорганические соединения, главным образом функционализированные кислород- и азотсодержащими группами, а также некоторые традиционно используемые в практике создания ионоселективных электродов органические соединения.

4.1. Кальцийселективный электрод на основе дидецилфосфиновой кислоты, пластификатор дибутиламид ди-2-этилгексилфосфорной кислоты.

Нами был приготовлен электрод с мембранной фазой, содержащей в качестве пластификатора дибутиламид ди-2-этилгексилфосфорной кислоты. Внутренний раствор содержал хлорид кальция с концентрацией $10^{-2}M$.

Потенциалы электрода измеряли в растворах с различной концентрацией кальция в интервале от 10^{-5} до $3 \cdot 10^{-2}M$. Электрод обладает удовлетворительными кинетическими параметрами. Стационарное значение потенциала устанавливается в течение 1 минуты, а флуктуации не превышают 1 мВ.

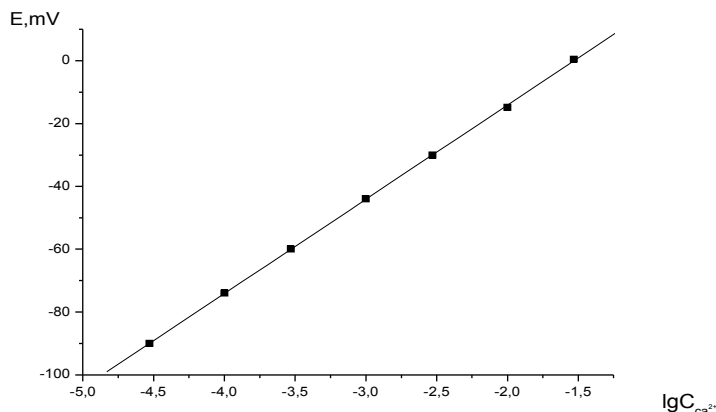


Рис. 1. Электродная функция кальцийселективного электрода на основе дидецилфосфиновой кислоты с пластификатором XXIV.

Определенные методом отдельных растворов коэффициенты селективности по отношению к катионам щелочных и щелочноземельных металлов для этого электрода приведены в таблице 12.

Таблица 12. Коэффициенты селективности кальцийселективного электрода на основе дидецилфосфиновой кислоты с дибутиламидом ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в качестве пластификатора, $\lg K_{Ca^{2+}}^{пот}$

Катион ($C=10^{-3}$ М)	$-\lg K_{Ca^{2+}}$
Li^{+}	0,59
K^{+}	1,06
Na^{+}	1,37
Rb^{+}	0,95
Cs^{+}	1,09
Ba^{2+}	0,98
Sr^{2+}	0,94
Mg^{2+}	0,70

Используя этот электрод, мы осуществили потенциометрическое титрование раствора хлорида кальция оксалатом натрия. Кривая титрования представлена в обычном и дифференциальном вариантах на рисунках 2 и 3.

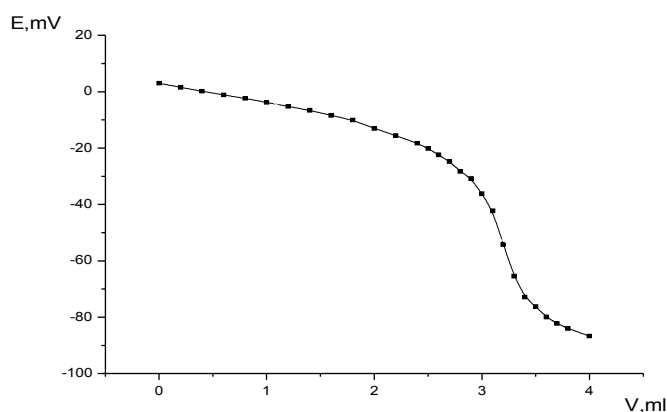


Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования 30 мл. 0.009375 М раствора хлорида кальция 0.1М раствором оксалата натрия. ($V_{т.э.}=3,20$ мл)

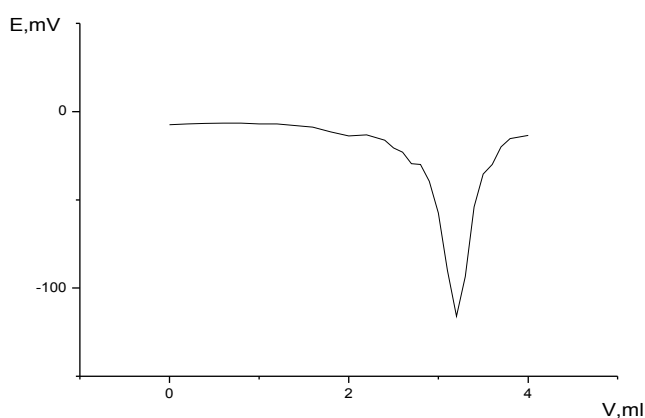


Рис. 3. Дифференциальный вид кривой потенциометрического титрования 30 мл. 0.009375 М раствора хлорида кальция 0.1М раствором оксалата натрия.

Таким образом, рассматриваемый электрод, хотя и проявляет относительно невысокую селективность к катионам кальция, дает достаточно хороший аналитический

отклик на данный катион. При этом обращает на себя внимание тот факт, что в предложенной системе наблюдается относительно неплохой отклик к ионам лития и магния, $\lg K$ селективности равняется 0,59 и 0,7 соответственно. В связи с этим можно предположить, что рассматриваемый пластификатор может проявлять приемлемые для эксплуатации свойства при изготовлении ионоселективных электродов для определения этих ионов.

4.2. Электрод на основе N,N'-бис - (ди-н-децилфосфиноилметил)-пиперазина и дидецилфосфорной кислоты.

Исследования, проведенные ранее в нашей исследовательской группе, показали возможность использования комплексов ртути с N,N'-бис - (ди-н-децилфосфиноилметил) - пиперазином для изготовления жидкостного иодид-селективного электрода. Поскольку данные электроды не очень удобны в эксплуатации, мы решили приготовить аналогичный пластифицированный электрод.

Были измерены потенциалы данного электрода в растворах иодида калия различной концентрации. Нернстовская зависимость, построенная в координатах E от $\lg C_{I^-}$, является линейной в интервале концентраций потенциалоопределяющего иона от $3 \cdot 10^{-2}$ до 10^{-5} М (рис.4).

При этом тангенс угла наклона составляет -62.2 мВ, что свидетельствует об обратимости процессов, происходящих на границе раздела фаз: мембрана – водный раствор.

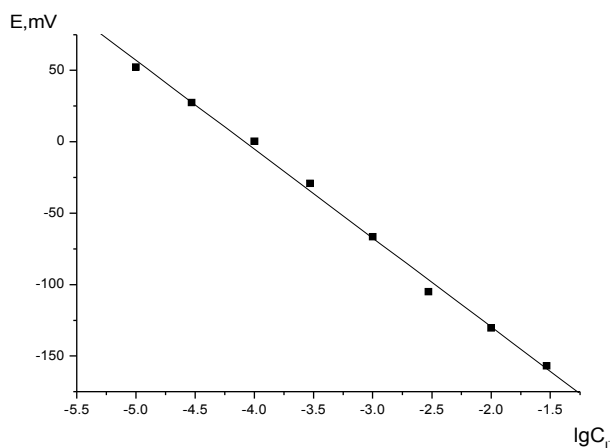


Рис.4. Электродная функция иодидселективного электрода на основе N,N'-бис - (ди-н-децилфосфиноилметил)-пиперазина и дидецилфосфорной кислоты.

Используя этот электрод, мы измерили коэффициенты селективности по отношению к другим анионам, значения которых указаны в таблице 13.

Оказалось, что коэффициенты селективности для пластифицированного электрода оказались несколько ниже, чем для жидкостного. Причина этого заключается в том, что процессы обмена на границе раздела жидкая мембрана – раствор протекают, как правило, с более высокой скоростью, чем для пластифицированных мембран.

Таблица 13. Коэффициенты селективности иодидселективного электрода на основе N,N'-бис - (ди-н-децилфосфинометил)-пиперазина и дидецилфосфорной кислоты, $\lg K_I^{\text{пот}}$

Анион ($C = 10^{-3}M$)	$-\lg K_I^-$ пластиф	$-\lg K_I^-$ жидкостн.
Cl^-	1.86	2.34
ClO_4^-	2.01	2.13
NO_3^-	2.09	2.65
CH_3COO^-	1.99	2.61
SO_4^{2-}	2.03	2,83
Br^-	1.34	1.21
$H_2NCH_2COO^-$	1.76	-

Тем не менее, электрод имеет достаточно хорошие метрологические характеристики, которые могут быть улучшены в дальнейшем путем более тщательного подбора отношения электродноактивное вещество – пластификатор.

ВЫВОДЫ

1. С использованием классических методов фосфорорганического синтеза - реакций Кабачника-Филдса, Тодда-Атертона, Михаэлиса-Беккера и Абрамова - получен ряд новых функционализированных в С-алкильном радикале фосфорильных соединений. Их строение установлено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

2. Впервые определены константы диссоциации ряда сопряженных α -, β - и γ -аминофосфонатом кислот и установлено, что все они уступают по основности их прекурсорами – соответствующим аминам, при этом основность аминного центра возрастает при удалении фосфорильной группы на один, два и три метиленовых звена С-алкильного фрагмента. Установлено, что по своему акцепторному влиянию диалкоксифосфинильная и диалкилфосфатные группы близки.

3. Определены константы распределения ряда amino- и амидофосфатов в двухфазных системах вода-органический растворитель, на основе которых были рассчитаны групповые инкременты $\lg P$ фосфатной и амидофосфатной групп.

4. Впервые установлена взаимосвязь между структурой переносчика и эффективностью мембранного транспорта ряда протонных субстратов функционализированными в С-алкильном фрагменте фосфорильными соединениями. Показано, что эффективность переноса соответствует основности фосфорильного, а в аминофосфонатах – аминного центров. Дополнительные центры основности выраженного влияния на эффективность переноса не оказывают. Многоосновные и оксикислоты переносятся с малой эффективностью, очевидно, вследствие высокой гидрофильности образуемых ими с фосфорорганическими переносчиками комплексов.

5. Впервые установлена возможность переноса ионов меди(II), бария(II) и свинца(II) рядом новых фосфорилированных тиоподандов. Показана селективность всех использованных тиоподандов по отношению к ионам меди(II).

6. Впервые исследована возможность использования ряда кислородсодержащих фосфорильных соединений в качестве ионоселективных электродов и показано, что все они обладают слабой или умеренной селективностью. Показано, что кальцийселективный электрод на основе дидецилфосфиновой кислоты с дибутиламидом ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в качестве пластификатора дает хороший аналитический отклик на катионы кальция, а иодидселективный электрод на основе N,N'-бис - (ди-н-

децилфосфиноилметил)-пиперазина и дидецилфосфорной кислоты имеет достаточно хорошие метрологические характеристики.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций:

1. Черкасов, Р.А. Синтез β -аминофосфонатов и изучение их кислотно-основных свойств и межфазного распределения в системах вода – органический растворитель [Текст] / Р.А. Черкасов, В.И. Галкин, Н.Г. Хусаинова, О.А. Мостовая, А.Р. Гарифзянов, Г.Х. Нуриазданова, **Н.С. Краснова**, Е.А. Бердников // Журн. орг. хим. – 2005. – Т. 41, № 10. – С. 1511-1515.
2. Черкасов, Р.А. Влияние структуры функционализированных фосфорильных переносчиков на мембранный транспорт протонодонорных субстратов [Текст] / Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов, **Н.С. Краснова**, А.Р. Черкасов, А.С. Талан // Журн. общ. хим. – 2006. – Т. 76, № 10. – С. 1603-1611.
3. Черкасов, Р.А. Синтез, кислотно-основные свойства и межфазное распределение новых амиоалкилфосфатов и фосфонатов [Текст] / Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов, **Н.С. Краснова**, М.В. Казанова, А.В. Тарасов // Журн. общ. хим. – 2008. – Т. 78, № 11. – С. 1789-1794.
4. Черкасов, Р.А. Мембранный транспорт ионов металлов бисдитиофосфонильными поддандами [Текст] / Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов, **Н.С. Евсеева**, И.С. Низамов, И.Д. Низамов // Журн. общ. хим. – 2010. – Т. 80, № 1. – С. 158-159.

Материалы конференций:

1. Захаров, С.В. Селективное разделение благородных металлов с помощью α -аминофосфорильных соединений [Текст] / С.В. Захаров, О.А. Мостовая, А.Г. Чебурова, **Н.С. Краснова**, А.Р. Гарифзянов, В.И. Галкин, Р.А. Черкасов // IV Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ «Материалы и технологии XXI века». – Казань, 2004.
2. **Краснова, Н.С.** Мембранный транспорт винной кислоты кислород- и азотсодержащими производными четырехкоординированного фосфора [Текст] / Н.С. Краснова, А.В. Тарасов, А.Р. Гарифзянов, Р.А. Черкасов // V Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ «Материалы и технологии XXI века». – Казань, 2005. – С. 57.
3. Cherkasova, O.A. Synthesis of β -aminophosphonates and investigation its acid-basic properties and interphase distributes in water-organic systems cc / O.A. Cherkasova, A.R. Garifzianov, N.G. Khusainova, G.Kh. Nuriyazdanova, O.A. Mostovaja, **N.S. Krasnova**, R.A. Cherkasov // International Conference “From molecules towards materials”. – Nizhny Novgorod, 2005. – P. 17.
4. Garifzianov, A.R. The influence of phosphoryl compounds structure on their transport properties in condition of membrane extractionton in relation perchloric, oxalic and tartaric acids [Текст] / A.R. Garifzianov, **N.S. Krasnova**, R.A. Cherkasov // Abstr. of XIV Conference on the chemistry of phosphorus compounds. – Kazan, 2005. – P. 51.
5. Garifzianov, A.R. Extractive concentrating of precious metals with the use of quasi liquid emulsions on the basis of (O,O-didecyl)N,N-dibutylaminophosphonate [Текст] / A.R. Garifzianov, N.V. Shirshova, S.V. Krukov, **N.S. Krasnova**, V.I. Galkin, R.A. Cherkasov // Abstr. of XIV Conference on the chemistry of phosphorus compounds. – Kazan, 2005. – P. 50.
6. Гарифзянов, А.Р. Концентрирование Au(III), Pd(II) и Pt(II) экстракцией квазижидкими эмульсиями на основе (О,О-дидецил)N,N-дибутилметиламинофосфоната [Текст] / А.Р. Гарифзянов, **Н.С. Краснова**, Р.А. Кашапова, А.С. Талан, С.В. Крюков, Г.А. Ивкова, Р.А. Черкасов // Международная конференция по органической химии «Органическая химия от Бутлерова и Бельштейна до современности». – Санкт-Петербург, 2006. – С. 490.

7. Гарифзянов, А.Р. Новые функционализированные фосфорильные мембранные переносчики органических и неорганических субстратов [Текст] / А.Р. Гарифзянов, **Н.С. Краснова**, Г.З. Бадретдинова, Л.М. Бурнаева, Р.А. Черкасов // Международная конференция по органической химии «Органическая химия от Бутлерова и Бельштейна до современности». – Санкт-Петербург, 2006. – С. 489.
8. Черкасов, Р.А. Взаимосвязь между структурой и экстракционными, транспортными и ионофорными свойствами функционализированных фосфорорганических соединений [Текст] / Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов, **Н.С. Краснова**, А.С. Талан, Г.З. Бадретдинова, Л.М. Бурнаева, Г.А. Ивкова // Международная конференция по органической химии «Органическая химия от Бутлерова и Бельштейна до современности». – Санкт-Петербург, 2006. – С. 126.
9. **Краснова, Н.С.** Синтез и изучение мембранно-транспортных свойств азотсодержащих производных четырехкоординированного фосфора по отношению к некоторым гидрофильным субстратам [Текст] / Н.С. Краснова, М.С. Хакимов, Л.И. Миннулина, А.Р. Фасхутдинова, А.Р. Гарифзянов, Р.А. Черкасов // VI Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ «Материалы и технологии XXI века». – Казань, 2006. – С. 64.
10. Кашапова, Р.А. Рентгенофлюоресцентное определение благородных металлов с предварительным концентрированием экстракцией квазиджидкими эмульсиями на основе (О,О-дидецил)N,N-дибутилметилфосфоната [Текст] / Р.А. Кашапова, **Н.С. Краснова**, С.В. Крюков, Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов, Н.А. Миронов // VI Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ «Материалы и технологии XXI века». – Казань, 2006. – С. 57.
11. Черкасов, Р.А. Новые фосфорсодержащие мембранные переносчики органических и неорганических протонодонорных субстратов [Текст] / Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов, **Н.С. Краснова**, Г.А. Ивкова, Х.Э. Харлампики // Тез. докл. XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – Одесса, 2007. – С. 734
12. Черкасов, Р.А. Функционализированные фосфинильные лиганды, содержащие дополнительные центры координации различной природы: новый подход к созданию селективных экстрагентов, ионофоров и мембранных переносчиков [Текст] / Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов, **Н.С. Краснова**, А.С. Талан, Г.З. Бадретдинова, Л.А. Бурнаева, Г.А. Ивкова // Тез. докл. XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – Одесса, 2007. – С.731- 733.
13. **Krasnova, N.S.** New functionalized phosphoryl membrane carriers of organic and inorganic substrates [Текст] / **N.S. Krasnova**, A.R. Garifzianov, R.A. Cherkasov // Abstr. of 17th International Conference on phosphorus chemistry (ICPC-17). – Xiamen, China, 2007. – P. 364.
14. Cherkasov, R.A. Functionalized phosphoryl compounds: synthesis, extraction, transport and ionophore properties [Текст] / R.A. Cherkasov, A.R. Garifzianov, **N.S. Krasnova**, A.S. Talan, L.M. Burnaeva, G.A. Ivkova // Abstr. of 17th International Conference on phosphorus chemistry (ICPC-17). – Xiamen, China, 2007. – P. 35.
15. Cherkasov, R.A. The complexation abilities of new functionalized phosphinilligands: the new approach to the design of the extractants, ionophores, membrane carriers [Текст] / R.A. Cherkasov, A.R. Garifzianov, **N.S. Krasnova**, A.S. Talan, A.V. Tarasov, R.R. Davletshin // 38 Int. Conf. on Coordination Chemistry. – Jerusalem, 2008. – P. 334.